

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-152545

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月9日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 8 G 59/14		C 0 8 G 59/14
59/40		59/40
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00
		C

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-314775	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成8年(1996)11月26日	(72) 発明者	吉沢 正和 千葉県市原市村上1799-1
		(72) 発明者	小林 紀男 千葉県千葉市花見川区こてはし台1-22-7
		(74) 代理人	弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 リン原子含有エポキシ樹脂の製造方法、難燃性エポキシ樹脂組成物及び電気積層板

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性及び難燃性に優れた難燃性エポキシ樹脂組成物および電気積層板を提供する。

【解決手段】 ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、モノブチルフォスフェートとを、ジエタノールアミン等のエポキシ基と反応性を有する官能基を有する化合物の存在下反応させて得られるリン原子含有エポキシ樹脂を主剤として使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂（Ａ）と、リン酸若しくはリン酸エステル（Ｂ）と、エポキシ基と反応性を有する官能基を有する化合物（Ｃ）とを反応させることを特徴とするリン原子含有エポキシ樹脂の製造方法。

【請求項 2】 エポキシ樹脂（Ａ）が、ハロゲン原子非含有のエポキシ樹脂である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 エポキシ樹脂（Ａ）と、リン酸若しくはリン酸エステル（Ｂ）と、エポキシ基と反応性を有する官能基を有する化合物（Ｃ）とをエポキシ当量が 150

～1000 g/e q となるように反応させる請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 エポキシ樹脂（Ａ）が、エポキシ当量 100～500 g/e q のものである請求項 3 記載の製造方法。

【請求項 5】 エポキシ樹脂（Ａ）と、リン酸若しくはリン酸エステル（Ｂ）と、エポキシ基と反応性を有する官能基を有する化合物（Ｃ）の反応割合が、（Ａ）中のエポキシ基 1 当量に対して、（Ｂ）中の水酸基およびエステル基が 0.1～0.8 当量、（Ｃ）中の官能基が 0.01～0.5 当量となる範囲である請求項 1～4 の何れか 1 つに記載の製造方法。

【請求項 6】 エポキシ樹脂（Ａ）と、リン酸若しくはリン酸エステル（Ｂ）と、エポキシ基と反応性を有する官能基を有する化合物（Ｃ）とを反応温度 0～150℃、有機溶剤存在下で反応させる請求項 1～5 の何れか 1 つに記載の製造方法。

【請求項 7】 エポキシ基と反応性を有する官能基を有する化合物（Ｃ）が、アルカノールアミンである請求項 1～6 の何れか 1 つに記載の製造方法。

【請求項 8】 エポキシ当量 150～1000 g/e q のリン原子含有エポキシ樹脂と、硬化剤とを必須成分とすることを特徴とする難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 9】 リン原子含有エポキシ樹脂がハロゲン原子非含有エポキシ樹脂である請求項 8 記載の組成物。

【請求項 10】 リン原子含有エポキシ樹脂が、エポキシ樹脂（Ａ）とリン酸若しくはリン酸エステル（Ｂ）と、エポキシ基と反応性を有する官能基を有する化合物（Ｃ）とを反応させて得られるものである請求項 8 又は 9 記載の組成物。

【請求項 11】 硬化剤が、窒素原子を含有するものである請求項 8、9 または 10 記載の組成物。

【請求項 12】 硬化剤が、フェノール類とトリアジン環とを有する化合物と、ホルムアルデヒドとの混合物または縮合物である請求項 8、9、10 又は 11 記載の組成物。

【請求項 13】 エポキシ当量 150～1000 g/e q のリン原子含有エポキシ樹脂、硬化剤及び有機溶剤を必須成分とするワニス含有するブリブregを複数枚加圧成形して得られることを特徴とする電気積層板。

【請求項 14】 リン原子含有エポキシ樹脂がハロゲン原子非含有エポキシ樹脂である請求項 13 記載の電気積層板。

【請求項 15】 リン原子含有エポキシ樹脂が、エポキシ樹脂（Ａ）とリン酸若しくはリン酸エステル（Ｂ）と、エポキシ基と反応性を有する官能基を有する化合物（Ｃ）とを反応させて得られるものである請求項 13 又は 14 記載の電気積層板。

【請求項 16】 硬化剤が、窒素原子を含有するものである請求項 13、14 または 15 記載の電気積層板。

【請求項 17】 硬化剤がフェノール類とトリアジン環を有する化合物とホルムアルデヒドとの混合物または縮合物である請求項 13、14、15 又は 16 記載の電気積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リン原子含有エポキシ樹脂の製造方法、難燃性エポキシ樹脂組成物及び電気積層板に関する。即ち、難燃性及び耐熱性に優れた、リン原子含有のエポキシ樹脂を容易に製造する方法、硬化物の難燃性及び耐熱性に優れる点から封止材料、積層板、塗料などの各種用途に有用な難燃性エポキシ樹脂組成物、及び積層板物性が良好で、かつ、非ハロゲン化処方が可能な電気積層板に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は、その優れた密着性、電気特性（絶縁性）ゆえに電気電子材料部品を中心に幅広く使用されている。

【0003】これら電気電子材料部品は、ガラスエポキシ積層板や IC 封止材に代表されるように高い難燃性が求められるが、通常ハロゲン化されたエポキシ樹脂が用いられている。例えば、ガラスエポキシ積層板では、難燃化された FR-4 グレードとして、一般に臭素で置換されたエポキシ樹脂を主原料成分とし、これに種々のエポキシ樹脂を混合したエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂用硬化剤とを配合して用いられている。

【0004】ところが近年、ダイオキシンに代表されるような有機ハロゲン物質の毒性が大きな問題となっており、IC パッケージにおける高温時のハロゲン解離による電氣的な長期信頼性への悪影響などから、ハロゲンの使用量を低減するか、ハロゲンに代替できる他化合物を使用した難燃剤、あるいは他の難燃処方が強く求められている。

【0005】このようなハロゲンによる難燃処方に代わる技術として、例えば、リン系化合物などの難燃剤を添加する方法知られており、また、特開昭 63-3016 号公報には、リン酸エステルと臭素化エポキシ樹脂の反応物を用いる技術が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、リン系化合物

を難燃剤として添加する方法は、難燃効果は良好であるものの、架橋密度の低下およびリン系化合物の可塑効果による極端な耐熱性の低下を招くなどの基本特性に劣るものであった。

【0007】一方、特開昭63-3016号公報記載のリン酸エステルと臭素化エポキシ樹脂の反応物を主成分として用いる技術は、エポキシ樹脂の重合等の副反応を誘発するために高分子量化しやすく、安定した化合物が得にくく、また、得られた硬化物の強度および耐熱性にも劣るという課題を有していた。

【0008】本発明が解決しようとする課題は、耐熱性等のエポキシ樹脂硬化物の基本特性を劣化させることなく、難燃性に優れたリン原子含有エポキシ樹脂を製造し、また、耐熱性及び難燃性に優れた難燃性エポキシ樹脂組成物および電気積層板を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、(A)エポキシ樹脂と(B)リン酸およびリン酸エステルを反応せしめる際にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有する化合物(C)を併用することで、副反応を抑さえ安定したエポキシ当量を任意に調整でき、また、それ自体をエポキシ樹脂組成物の主剤として使用することにより、硬化物特性を劣化させることなく優れた難燃効果を発現でき、更に、従来のハロゲン系の難燃化処方にとって替わることができることを見だし本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、エポキシ樹脂(A)と、リン酸若しくはリン酸エステル(B)と、エポキシ基と反応性を有する官能基を有する化合物(C)とを反応させることを特徴とするリン原子含有エポキシ樹脂の製造方法、エポキシ当量150~1000g/e qのリン原子含有エポキシ樹脂と、硬化剤とを必須成分とすることを特徴とする難燃性エポキシ樹脂組成物、及び、エポキシ当量150~1000g/e qのリン原子含有エポキシ樹脂、硬化剤及び有機溶剤を必須成分とするワニスを含むブリブregを複数枚加圧成形して得られることを特徴とする電気積層板に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法は、上記(A)、(B)及び(C)の各成分を反応させるものである。通常、エポキシ樹脂(A)とリン酸若しくはリン酸エステル(B)は混合するだけで常温、無触媒で急激に反応を開始する。これは、リン酸の反応性が高いこととエポキシ基の自己重合が誘発されるためと考えられる。溶剤中で反応を行う方法もあるがどうしてもエポキシの自己重合が起こり、反応を制御するのは困難であった。本発明では、(A)成分と(B)成分との反応において、エポキシ基と反応する官能基を持った化合物(C)を併用することで、エポキシ樹脂の自己重合を抑制でき、安定的にリン原子含有エポキシ樹脂を製造でき

ることを特徴とする。

【0012】本発明の製造方法で用いられる、エポキシ樹脂(A)としては、特に限定されるものではないが、ハロゲン原子非含有のエポキシ樹脂が、ハロゲン系の難燃処方に代わる難燃処方となり好ましい。

【0013】ここでハロゲン原子非含有のエポキシ樹脂とは、エピクロロヒドリンと反応する前の原料中にハロゲンが含まれていないか或いはハロゲン化された化合物で変性していないことを指す。即ち、通常エポキシ樹脂は、エピクロロヒドリンを反応させて合成することから、どうしても合成後のエポキシ樹脂中には微量の塩素が残存してしまう。従って、本発明でいうハロゲン原子非含有のエポキシ樹脂には、このような微量の塩素は混入されていてもよい。この場合、当然のことながら、そのような不純物塩素成分を低減することが好ましい。

【0014】このようなエポキシ樹脂(A)としては、例えば、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、P、Sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、ビニルシクロヘキセンモノエポキシサイド等の1官能エポキシ樹脂、

【0015】ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA D型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、

【0016】レゾルシノールジグリシジルエーテル、1-6ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、ジメチルビスフェノールCジグリシジルエーテル等のその他の2官能型エポキシ樹脂、

【0017】1, 6-ジグリシジルオキシナフタレン型エポキシ樹脂、1-(2, 7-ジグリシジルオキシナフチル)-1-(2-グリシジलोキシナフチル)メタン、1, 1-ビス(2, 7-ジグリシジルオキシナフチル)メタン、1, 1-ビス(2, 7-ジグリシジルオキシナフチル)-1-フェニルメタン等のナフタレン系エポキシ樹脂、

【0018】フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA Dノボラック樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、

【0019】シクロヘキセンオキサイド基を有するエポキシ樹脂、トリシクロデセンオキサイド基を有するエポキシ樹脂、シクロペンテンオキサイド基を有するエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンのエポキシ化物等の環式脂肪族エポキシ樹脂、

【0020】フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタ

10

20

30

40

50

ル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジルp-オキシ安息香酸、ダイマー酸グリシジルエステル、トリグリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、

【0021】ジグリシジルアニリン、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジルp-アミノフェノール、トリグリシジルー-p-アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、ジグリシジルトルイジン、テトラグリシジビスアミノメチルシクロヘキサン等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂、

【0022】ジグリシジルヒダントイン、グリシジルグリシドオキシアルキルヒダントイン等のヒダントイン型エポキシ樹脂、トリアリルイソシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ樹脂、

【0023】フロログリシノールトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシビフェニルトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシフェニルメタントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、2-[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]-2-[4-[1, 1-ビス[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]エチル]フェニル]プロパン、1, 3-ビス[4-[1-[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1-[4-[1-[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチル]フェノキシ]-2-ブロパノール等の3官能型エポキシ樹脂、

【0024】テトラヒドロキシフェニルエタンテトラグリシジルエーテル、テトラグリシジルベンゾフェノン、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテル、テトラグリシドキシビフェニル等の4官能型エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0025】これらのエポキシ樹脂(A)は、その使用にあたって1種類のものに限定されるものではなく、2種類以上の併用も可能である。

【0026】これらのなかでも特にアミン型エポキシ樹脂が、リンとの相乗効果で難燃性が得られやすい点からは好ましく、また、耐熱性と含浸性とのバランスが良好である点からビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。ビスフェノール型エポキシ樹脂のなかでも特にビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が好ましい。

【0027】また、詳述したエポキシ樹脂(A)は、最終的に得られるリン原子含有エポキシ樹脂のエポキシ当量を後述する適正範囲にできる点からエポキシ当量100~500g/eqであることが好ましい。

【0028】次に、リン酸若しくはリン酸エステル(B)としては、エポキシ基と反応出来る水酸基を有するものであればよく、特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂(A)と同様にハロゲン原子を含まないものが好ましく、例えば、リン酸、次亜リン酸、亜リン酸、次リン酸、ピロリン酸、オルトリン酸、リン酸ソー

ダ、亜リン酸ソーダ、ピロリン酸ソーダ、酸性ピロリン酸ソーダ、酸性メタリン酸ソーダ、メチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ブトキシエチルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、エチレングリコールアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、ジイソデシルホスフェート、ジイソステアリルホスフェート、モノブチルホスフェート、ブチルピロホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルホスフェート、イソデシルアシッドホスフェート、モノイソデシルホスフェート、モノ-2-エチルヘキシル2-エチルヘキシルホスホネート、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、(2-ヒドロキシエチル)メタクリレートアシッドホスフェート、ジベンジルホスフェート、オクチルホスフィン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、2-アミノエチルホスホン酸、その他モノアルキルホスフェート、ジアルキルホスフェート類、芳香族リン酸エステル類、ヒドロキシーエタン-ジホスホン酸類、ニトリロートリス-メチレン-ホスホン酸類、ペンタエリスリトールジホスフェート、各種リン酸重縮合物等が挙げられる。

【0029】こちらの中でも特にモノアルキルホスフェートが、溶剤溶解性に優れて作業性が良好であり、また、最終的に得られるエポキシ樹脂の高分子量化を押さえることができ、強度や可撓性が良好となり好ましい。

【0030】次に、エポキシ樹脂と反応可能な官能基を有する化合物(C)としては、特に限定されるものではないが、例えば、構造中にアミノ基を有する脂肪族アミン、芳香族アミン、ポリアミン、変性アミン、ポリアミド樹脂、ポリアミドアダクト、ジシアンジアミドおよびその誘導体、有機酸ヒドラジッド、ジアミノマレオニトリル、メラミンとの誘導体、アミンイミド、アミノ樹脂等の各種アミン類、酸無水物類、カルボキシル基を有する有機酸類、ポリスルフィド樹脂、メルカプタン類、ポリメルカプタン類、イミダゾール類、プロトン酸類、フェノール樹脂、フェノール類、置換フェノール類等のノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、アルコール類、アルカノールアミン類などが挙げられる。

【0031】本発明においては、エポキシ樹脂(A)と、リン酸若しくはリン酸エステル(B)と、エポキシ基と反応性を有する官能基を有する化合物(C)とを反応させることにより、エポキシ樹脂が高分子量化することなく、硬化物性能に優れるリン原子含有エポキシ樹脂を得ることができる。具体的には、目的とするエポキシ樹脂のエポキシ当量が150~1000g/eq.となるように反応させることが好ましく、この様にして得ら

れたリン原子含有エポキシ樹脂は、本発明における組成物及び電気積層板において必須の成分として用いられるエポキシ樹脂となる。目的とするエポキシ当量は、特に、耐熱性や含浸性の点から150～800であることが好ましい。

【0032】エポキシ樹脂(A)と、リン酸若しくはリン酸エステル(B)と、エポキシ基と反応性を有する官能基を有する化合物(C)との反応方法としては、各成分の官能基のバランスで3次元的な架橋が起こる場合は、高分子量化してゲル化する可能性があるため、化合物(C)の使用量を適宜選定することが好ましい。

【0033】従って、各エポキシ樹脂(A)、リン酸若しくはリン酸エステル(B)、エポキシ基と反応性を有する官能基を有する化合物(C)の反応割合は各々の平均官能基数にもよって正確な限定はできないが、(A)成分中のエポキシ基1当量に対して、(B)中の水酸基およびエステル基が0.1～0.8当量、(C)成分中の官能基が0.01～0.5当量となる範囲が挙げられる。上記ゲル化を防ぐ意味では、(A)成分中のエポキシ基1当量に対して、(B)成分中の水酸基およびエステル基が0.1～0.7当量、(C)成分中の官能基が0.01～0.3当量となる範囲がより好ましい。

【0034】反応条件は、必要十分なグラフト化率が得られ、かつゲル化が起こらない様な条件であれば特に制限はないが、必要に応じて触媒の存在下、上記原料を室温～200℃で反応させればよい。

【0035】無触媒でも反応が進行する場合もあるが、触媒を使用しても差し支えない。使用可能な触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第三級アミン、テトラメチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩、イミダゾール化合物等が挙げられる。

【0036】本発明の製造方法においては、必要に応じて有機溶剤存在下で反応を行ってもよい。有機溶剤の使用は、反応を制御する意味では、有用な方法である。但し、アルコール系の溶剤は、一部エポキシ樹脂と反応する場合もあるのでこの点注意して選定する必要がある。使用可能な溶剤としては特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、メトキシプロパノール、メチルセロソルブ、エチルカルビトール、酢酸エチル、キシレン、トルエン、シクロヘキサノール、N、N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

【0037】この様にして得られるリン原子含有エポキシ樹脂は、とりわけ難燃性の点からリン含量1～10%であることが好ましい。

【0038】次に、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、エポキシ当量150～1000g/eqのリン原子

含有エポキシ樹脂組物及び硬化剤を必須の成分としており、上記製造方法で得られたリン原子含有エポキシ樹脂はそのまま主剤として使用できる。

【0039】ここで、使用するリン原子含有エポキシ樹脂は、既述した通り、本発明の製造方法で得られるものが好ましく、よって、ハロゲン原子非含有エポキシ樹脂であることが好ましい。

【0040】次に、ここで用いられる硬化剤としては、特に限定されるものではなく一般的なエポキシ樹脂用の硬化剤でいずれも使用できるが、例えば、ジシアンジアミド、イミダゾール、BF<sub>3</sub>-アミン錯体、グアニジン誘導体等の潜在性アミン系硬化剤、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミン類、その他、シクロホスファゼンオリゴマー等の窒素原子を含有する硬化剤、

【0041】フェノール類とトリアジン環を有する化合物、或いはフェノール類とトリアジン環とアルデヒド類の混合物または縮合物、

【0042】その他、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ポリアミド樹脂、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物系硬化剤等を挙げられる。これらの硬化剤は単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

【0043】これらのなかでも特に、難燃効果が相乗的に向上する点から窒素原子を含有する効果剤、フェノール類とトリアジン環とアルデヒド類の混合物または縮合物が好ましい。

【0044】硬化促進剤についても公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば、ベンジルジメチルアミン等の第3級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられ、これらは単独のみならず2種以上の併用も可能である。

【0045】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物においては、更に溶剤を併用してもよく、特に限定されず、必要に応じて種々のものが使用出来る。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、メトキシプロパノール、メチルセロソルブ、エチルカルビトール、酢酸エチル、キシレン、トルエン、シクロヘキサノール、N、N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられ、これらの溶剤は、適宜に2種または、それ以上の混合溶剤として使用することも可能である。

【0046】本発明のエポキシ樹脂組成物には、さらに必要に応じて種々の添加剤、難燃剤、充填剤等を適宜配合することが出来る。

【0047】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、電絶積層板用として極めて有用であるが、硬化剤と組み合わせによって、例えば接着剤、注型、塗料等の各種用途

に使用できる。即ち、本発明のエポキシ樹脂組成物は、耐熱性を低下させることなく、非ハロゲン系の難燃性硬化物を得られることから、封止、積層、塗料などの用途特にガラスエポキシ積層板やIC封止材用に適し、さらに金属密着性に優れるのでレジストなどの塗料用途に適する。被覆用エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0048】上記の用途のうち、特に電気積層板用として使用する場合には、とりわけ耐熱性に優れるため、本発明の電気積層板とすることができる。

【0049】即ち、本発明の電気積層板は、エポキシ当量150～1000g/e qのリン原子含有エポキシ樹脂、硬化剤及び有機溶剤を必須成分とするワニスを含むブリブregを複数枚加圧成形して得られることを特徴としている。

【0050】ここで、リン原子含有エポキシ樹脂、硬化剤及び有機溶剤は、前記の本発明のエポキシ樹脂組成物として例示したものがいずれも使用できる。従って、リン原子含有エポキシ樹脂は、ハロゲン原子非含有エポキシ樹脂であることが好ましい。

【0051】リン原子含有エポキシ樹脂、硬化剤及び有機溶剤を必須成分とするワニスから積層板を製造する方法としては、特に制限されなく、公知慣用の方法によって製造することができるが、例えばガラスクロス等の基板に本発明のエポキシ樹脂組成物を樹脂量30～70重量%となる割合で含浸してブリブregとし、次いでこのブリブregの1～10枚を加熱プレスして得る方法が挙げられる。

【0052】

【実施例】次に本発明を参考例、実施例および比較例により具体的に説明する。尚、例中において「部」および「%」は特に断りのない限りすべて重量基準である。

【0053】実施例1

エポキシ当量が188のビスフェノールA型エポキシ樹脂100部と、モノブチルフォスフェート13部とジエタノールアミン2部をMEK溶液50部に溶解し、80℃で5時間反応させて、P含有量2%でエポキシ当量が400の目的樹脂を得た。以下、これを樹脂(A-1)と略記する。

【0054】実施例2

エポキシ当量が188のビスフェノールA型エポキシ樹脂100部と、モノブチルフォスフェート20部とフェノールノボラック樹脂2部をMEK溶液50部に溶解し、80℃で5時間反応させて、P含有量3%でエポキシ当量が720の目的樹脂を得た。以下、これを樹脂(A-2)と略記する。

【0055】合成例1

フェノール94部に41.5%ホルマリン29部、およ

びトリエチルアミン0.47部を加え、80℃にて3時間反応させた。メラミン19部を加えさらに1時間反応させた後、常圧下にて水を除去しながら120℃まで昇温し、温度を保持したまま2時間反応させた。常圧下にて水を除去しながら180℃まで2時間かけて昇温し、次いで減圧下にて未反応のフェノールを除去し、軟化点136℃のフェノール樹脂組成物を得た。以下、これを(D-1)と略記する。

【0056】実施例3、4

10 実施例1～2で得られたそれぞれの樹脂(A-1)～(A-2)を各別にメチルエチルケトンで溶解させ、次いで予めメチルセロソルブ、ジメチルホルムアミドに溶解させておいた硬化剤ジシアンジアミドと硬化促進剤2エチル4メチルイミダゾールを加えて、不揮発分(NV)が55%なる混合溶液を調製した。この際の硬化剤の量としては多官能エポキシ樹脂中のエポキシ基に対して0.5当量となるような割合にし、また、硬化促進剤量はブリブregのゲルタイムが170℃で120秒になる割合にした。

20 【0057】しかるのち、それぞれの混合溶液を用い、基材であるガラスクロスWE-18K-104-BZ2〔日東紡(株)製〕に含浸させ、160℃3分乾燥させて樹脂分40%のブリブregを作製した。次いで、得られたブリブregを9枚重ね合わせ、圧力3.9MN/m<sup>2</sup>、加熱温度170℃、加熱時間120分の条件で硬化させて積層板を作製した。

【0058】得られた各々の積層板について、難燃性、Tg(ガラス転移温度)、ピール強度、曲げ強度の各物性を試験した。その結果を第1表に示す。尚、各試験は以下の方法に従った。

〔難燃性〕 UL規格に準拠

〔Tg(ガラス転移温度)〕 DMA法にて測定。昇温スピード3℃/min

〔ピール強度〕 JIS-K6481に準拠した。

【0059】実施例5

40 実施例1で得られた樹脂(A-1)をメチルエチルケトンで溶解させ、次いで硬化剤フェノールノボラック樹脂(軟化点;80℃)および(D-1)と合成例3で得られた硬化剤と硬化促進剤2エチル4メチルイミダゾールを加えて、不揮発分(NV)が55%なる混合溶液を調製した。この際の硬化剤量としては多官能エポキシ樹脂中のエポキシ基に対してフェノール性水酸基は1.0当量となるような割合にし、また、硬化促進剤量はブリブregのゲルタイムが170℃で120秒になる割合にした。以下実施例1、2と同様にして積層板を作製、評価を実施した。その結果を第1表に示す。

【0060】

【表1】

第 1 表

		実 施 例		
		3	4	5
エポキシ樹脂 (A-1) (部) (A-2) (部)		100	—	100
		—	100	—
	エポキシ当量	400	720	400
ジシアジアミド D-1	(部)	2.6	1.5	
	(部)			32.5
難燃性	(UL)	94V1	94V0	94V0
ガラス転移温度 Tg (°C) [DMA法]		133	112	135
ビール強度	(kN/m)	2.3	2.7	2.0

\* : EPICLON 1050 : BPA型エポキシ樹脂

\* : EPICLON 3050 : BPA型エポキシ樹脂

## 【0061】比較例1

エポキシ当量360で臭素含有量4.8%のテトラプロモ  
ビスフェノールA型エポキシ樹脂360部とモノブチル  
ホスフェート40部とトルエン160部を混合し、10  
0度で3時間反応させてP含有量1.5%でエポキシ当  
量が1500の樹脂を得た。以下これを(a-1)とす  
る。

## 【0062】比較例2、3

EPICLON1050、EPICLON7050を各  
別にメチルエチルケトンで溶解させ、次いで予めメチル  
セロソルブ、ジメチルホルムアミドに溶解させておいた  
硬化剤ジシアジアミドと硬化促進剤2エチル4メチル  
イミダゾールを加えて、不揮発分(NV)が55%なる  
混合溶液を調製した。この際の硬化剤の量としては多官  
能エポキシ樹脂中のエポキシ基に対して0.5当量とな  
るような割合にし、また、硬化促進剤量はブリブレグの

ゲルタイムが170°Cで120秒になる割合にした。

【0063】以下、実施例1、2と同様にして積層板を  
作製、評価を実施した。その結果を第2表に示す。

## 【0064】比較例4

EPICLON1050を80部トリクレジルホスフェ  
ート20部(P含有量8%)を配合した以外は比較2と  
同様にワニスを配合調整した。

【0065】以下、実施例1、2と同様にして積層板を  
作製、評価を実施した。その結果を第2表に示す。

## 【0066】比較例5

比較例1で合成した樹脂(a-1)を用いた以外は比較  
例2、3と同様にワニスを調整した。

【0067】以下、実施例1、2と同様にして積層板を  
作製、評価を実施した。その結果を第2表に示す。

## 【0068】

【表2】

第 2 表

	比 較 例			
	2	3	4	5
エポキシ樹脂				
EPICLON 1050 (A)	100	—	80	—
EPICLON 3050 (A)	—	100	—	—
(a-1)	—	—	—	100
エポキシ当量	475	800	475	1500
ジシアンジアミド (A)	2.2	1.3	1.8	0.7
添加系難燃剤	—	—	20	—
難燃性 (UL)	94HB	94HB	94HB	94V0
ガラス転移温度 Tg (℃) [DMA法]	129	110	105	90
ビール強度 (kN/m)	2.0	2.5	1.8	1.9

【0069】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性等のエポキシ樹脂硬化物の基本特性を劣化させることなく、難燃性に優

れる難燃性エポキシ樹脂、該エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物および電気積層板を提供できる。



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-152545

(43)Date of publication of application : 09.06.1998

(51)Int.Cl.

C08G 59/14

C08G 59/40

C08L 63/00

(21)Application number : 08-314775

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

(22)Date of filing : 26.11.1996

(72)Inventor : YOSHIZAWA MASAKAZU  
KOBAYASHI NORIO

## (54) PRODUCTION OF PHOSPHORUS ATOM-CONTAINING EPOXY RESIN, FRAME-RETARDANT EPOXY RESIN COMPOSITION AND ELECTRIC LAMINATE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject resin excellent in heat resistance and flame retardancy, useful for an electric laminate, etc., with suppressing side reactions, by using both an epoxy resin and a compound containing a functional group to be reacted with an epoxy group.

SOLUTION: (A) An epoxy resin is reacted with (B) phosphoric acid or a phosphoric ester and (C) a compound containing a functional group having reactivity with an epoxy group so as to have 150-1,000g/eq epoxy equivalent. Preferably, the component A is an epoxy resin containing no halogen atom and having 100-500g/eq epoxy equivalent, the reaction ratio of the component A, the component B and the component C is 0.1-0.8 equivalent of hydroxyl group and 0.1-0.8 equivalent of ester group in the component B and 0.01-0.5 equivalent of the functional group in the component C based on 1 equivalent of epoxy group in the component A and the reaction is carried out in the presence of an organic solvent at 0-150° C.

# PRODUCTION OF PHOSPHORUS ATOM-CONTAINING EPOXY RESIN, FRAME-RETARDANT EPOXY RESIN COMPOSITION AND ELECTRIC LAMINATE

**Publication number:** JP10152545 (A)

**Publication date:** 1998-06-09

**Inventor(s):** YOSHIZAWA MASAKAZU; KOBAYASHI NORIO +

**Applicant(s):** DAINIPPON INK & CHEMICALS +

**Classification:**


- international: C08L63/00; C08G59/14; C08G59/40; C08L63/00; C08G59/00;  
(IPC1-7): C08G59/14; C08G59/40; C08L63/00

- European:

**Application number:** JP19960314775 19961126

**Priority number(s):** JP19960314775 19961126

**Also published as:**

 JP3770342 (B2)

## Abstract of JP 10152545 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject resin excellent in heat resistance and frame retardancy, useful for an electric laminate, etc., with suppressing side reactions, by using both an epoxy resin and a compound containing a functional group to be reacted with an epoxy group. **SOLUTION:** (A) An epoxy resin is reacted with (B) phosphoric acid or a phosphoric ester and (C) a compound containing a functional group having reactivity with an epoxy group so as to have 150-1,000g/eq epoxy equivalent.; Preferably, the component A is an epoxy resin containing no halogen atom and having 100-500g/eq epoxy equivalent, the reaction ratio of the component A, the component B and the component C is 0.1-0.8 equivalent of hydroxyl group and 0.1-0.8 equivalent of ester group in the component B and 0.01-0.5 equivalent of the functional group in the component C based on 1 equivalent of epoxy group in the component A and the reaction is carried out in the presence of an organic solvent at 0-150 deg.C.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1]A manufacturing method of a phosphorus atom content epoxy resin making a compound (C) characterized by comprising the following which has a functional group react.

An epoxy resin (A).

Phosphoric acid or phosphoric ester (B).

An epoxy group and reactivity.

[Claim 2]The manufacturing method according to claim 1 whose epoxy resin (A) is an epoxy resin not containing a halogen atom.

[Claim 3]The manufacturing method according to claim 1 or 2 to which a compound (C) characterized by comprising the following which has a functional group is made to react so that a weight per epoxy equivalent may serve as 150 - 1000 g/eq.

An epoxy resin (A).

Phosphoric acid or phosphoric ester (B).

An epoxy group and reactivity.

[Claim 4]The manufacturing method according to claim 3 whose epoxy resin (A) is a thing of the weight per epoxy equivalent 100 - 500 g/eq.

[Claim 5]A reaction rate of a compound (C) characterized by comprising the following of having a functional group receives 1 Eq of epoxy groups in (A), (B) A manufacturing method of any one statement of claim 1-4 whose inner hydroxyl group and ester group are a range from which a functional group in 0.1-0.8 Eq and (C) will be 0.01-0.5 Eq.

An epoxy resin (A).

Phosphoric acid or phosphoric ester (B).

An epoxy group and reactivity.

[Claim 6]A manufacturing method of any one statement of claim 1-5 characterized by comprising the following to which a compound (C) which has a functional group is made to react under reaction temperature of 0-150 \*\*, and organic solvent existence.

An epoxy resin (A).

Phosphoric acid or phosphoric ester (B).

An epoxy group and reactivity.

[Claim 7]A manufacturing method of any one statement of claim 1-6 whose compound (C) which has an epoxy group and a functional group which has reactivity is alkanolamine.

[Claim 8]A fire-resistant epoxy resin composition using a phosphorus atom content epoxy resin of 150-1000g of weight per epoxy equivalents / eq, and a hardening agent as an essential ingredient.

[Claim 9]The constituent according to claim 8 whose phosphorus atom content epoxy resin is halogen atom a non-containing epoxy resin.

[Claim 10]The constituent according to claim 8 or 9 which is a thing characterized by comprising the following produced by making a compound (C) which has a functional group react.

A phosphorus atom content epoxy resin is an epoxy resin (A), phosphoric acid, or phosphoric ester (B).

An epoxy group and reactivity.

[Claim 11]The constituent according to claim 8, 9, or 10 whose hardening agent is a thing containing a nitrogen

atom.

[Claim 12]A compound in which a hardening agent has phenols and a triazine ring, and the constituent according to claim 8, 9, 10, or 11 which is a mixture or a condensate with formaldehyde.

[Claim 13]An electric laminate sheet obtaining by carrying out two or more sheet pressing of the prepreg containing a varnish which uses a phosphorus atom content epoxy resin, a hardening agent, and an organic solvent of the weight per epoxy equivalent 150 – 1000 g/eq as an essential ingredient.

[Claim 14]The electric laminate sheet according to claim 13 whose phosphorus atom content epoxy resin is halogen atom a non-containing epoxy resin.

[Claim 15]The electric laminate sheet according to claim 13 or 14 which is a thing characterized by comprising the following produced by making a compound (C) which has a functional group react.

A phosphorus atom content epoxy resin is an epoxy resin (A), phosphoric acid, or phosphoric ester (B).

An epoxy group and reactivity.

[Claim 16]The electric laminate sheet according to claim 13, 14, or 15 whose hardening agent is a thing containing a nitrogen atom.

[Claim 17]The electric laminate sheet according to claim 13, 14, 15, or 16 whose hardening agent is a mixture or a condensate of a compound and formaldehyde which have phenols and a triazine ring.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method, the fire-resistant epoxy resin composition, and the electric laminate sheet of a phosphorus atom content epoxy resin. Namely, a method of manufacturing easily the epoxy resin of the phosphorus atom content excellent in fire retardancy and heat resistance, It is related with the electric laminate sheet in which a non halogen-ized formula is possible good [ a fire-resistant epoxy resin composition useful to various applications, such as a sealing material, a laminate sheet, and a paint, and laminate sheet physical properties ] from the point of excelling in the fire retardancy and heat resistance of a hardened material.

[0002]

[Description of the Prior Art]The epoxy resin is broadly used focusing on the outstanding adhesion, an electrical property (insulation), therefore electric electronic industry material parts.

[0003]High fire retardancy is searched for so that these electrical-and-electric-equipment electronic industry material parts may be represented by a glass epoxy laminate sheet and IC sealing agent, but the usually halogenated epoxy resin is used. For example, in the glass epoxy laminate sheet, the epoxy resin generally replaced with bromine is used as the main raw material component as FR-4 grade by which flameproofing was carried out, and the epoxy resin which mixed various epoxy resins, and the hardening agent for epoxy resins are blended with this, and it is used for it.

[0004]However, the toxicity of an organic halogen substance which is represented by dioxin poses a big problem in recent years, From the adverse effect to the electric long term reliability by the halogen dissociation at the time of the elevated temperature in an IC package, etc., the amount of the halogen used is reduced, halogen can be substituted, and also the fire retardant which uses a compound, or other fire-resistant formulas are called for strongly.

[0005]The art of using the reactant of phosphoric ester and brominated epoxy resin for the \*\*\*\*\* cage which adds fire retardant, such as the Lynn system compound, and JP,63-3016,A as art replaced with the fire-resistant formula by such halogen, for example is indicated.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]however, the method of adding the Lynn system compound as fire retardant is inferior to the basic characteristics, such as causing the fall of crosslinking density of a good thing, and the extreme heat-resistant fall by the plastic effect of the Lynn system compound, in a fire-resistant effect.

[0007]On the other hand, the art using phosphoric ester given in JP,63-3016,A, and the reactant of brominated epoxy resin as the main ingredients, It had SUBJECT were inferior also to the intensity of a hardened material and heat resistance which were obtained by being easy to carry out polymers quantification in order to induce side reactions, such as a polymerization of an epoxy resin, and being hard to obtain the stable compound.

[0008]There is the issue which this invention tends to solve in providing the fire-resistant epoxy resin composition and the electric laminate sheet which manufactured the phosphorus atom content epoxy resin excellent in fire retardancy, and were excellent in heat resistance and fire retardancy, without degrading the basic characteristic of epoxy resin hardened materials, such as heat resistance.

[0009]

[Means for Solving the Problem]This invention is using together a compound (C) which has an epoxy resin and a functional group in which a reaction is possible when making the (A) epoxy resin, (B) phosphoric acid, and phosphoric ester react as a result of inquiring wholeheartedly an aforementioned problem's being solved, By being able to adjust arbitrarily a weight per epoxy equivalent which pressed down a side reaction and was stabilized, and using itself as base resin of an epoxy resin composition, A fire-resistant effect which was

excellent without degrading the hardened material characteristic can be revealed, and it finds out that it can replace for a flameproofing formula of the further conventional halogen system, and came to complete this invention.

[0010] This invention Namely, an epoxy resin (A), and phosphoric acid or phosphoric ester (B), A manufacturing method of a phosphorus atom content epoxy resin making a compound (C) which has an epoxy group and a functional group which has reactivity react, the weight per epoxy equivalent 150 - a phosphorus atom content epoxy resin of 1000 g/eq, A fire-resistant epoxy resin composition using a hardening agent as an essential ingredient, And it is related with an electric laminate sheet obtaining by carrying out two or more sheet pressing of the prepreg containing a varnish which uses a phosphorus atom content epoxy resin, a hardening agent, and an organic solvent of 150-1000g of weight per epoxy equivalents / eq as an essential ingredient.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The manufacturing method of this invention makes each ingredient of the above (A), (B), and (C) react. Usually, an epoxy resin (A), phosphoric acid, or phosphoric ester (B) starts a reaction rapidly with ordinary temperature and a non-catalyst only by mixing. This is considered because the reactivity of phosphoric acid being high and the self-polymerization of an epoxy group are induced. It was difficult for epoxy self-polymerization to surely happen, although there is also the method of reacting in a solvent, and to control a reaction. In this invention, in the reaction of the (A) ingredient and the (B) ingredient, the self-polymerization of an epoxy resin can be controlled and a phosphorus atom content epoxy resin can be stably manufactured by using together a compound (C) with the functional group reacted to an epoxy group.

[0012] Although not limited especially as an epoxy resin (A) used with the manufacturing method of this invention, the epoxy resin not containing a halogen atom serves as a fire-resistant formula replaced with the fire-resistant formula of a halogen system, and is preferred.

[0013] or [ that halogen is not contained here in the raw material before reacting to the epoxy resin not containing a halogen atom with epichlorohydrin ] -- or it points out not having denaturalized with the halogenated compound. That is, since an epoxy resin makes epichlorohydrin react and is compounded, in the epoxy resin after composition, a small amount of chlorine will usually remain inevitably. Therefore, a small amount of such chlorine may be mixed in the halogen atom epoxy resin of not containing as used in the field of this invention. In this case, it is preferred to reduce such an impurity chlorine component with a natural thing.

[0014] As such an epoxy resin (A), for example n-butyl glycidyl ether, Allyl glycidyl ether, 2-ethylhexyl glycidyl ether, 1 organic-functions epoxy resins, such as styrene oxide, phenyl glycidyl ether, cresyl glycidyl ether,

P.Sec-buthylphenyl glycidyl ether, glycidyl methacrylate, and vinylcyclohexene monoepoxide, [0015] Bisphenol type epoxy resin, such as a bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, a bisphenol A D type epoxy resin, a tetramethyl bisphenol A type epoxy resin, and a bisphenol smooth S form epoxy resin, [0016] 2 organic-functions type epoxy resin of others, such as resorcinol diglycidyl ether, diglycidyl ether of 1-6

dihydroxynaphthalene, and dimethylbisphenol C diglycidyl ether, [0017] A 1,6-diglycidyl oxynaphthalene type epoxy resin, 1-(2,7-diglycidyl oxynaphthyl)-1-(2-glycidioxy naphthyl) methane, Naphthalene system epoxy resins, such as 1,1-bis(2,7-diglycidyl oxynaphthyl)methane and 1,1-bis(2,7-diglycidyl oxynaphthyl)-1-phenyl-

methane, [0018] Novolak type epoxy resin, such as phenol novolak type epoxy resin, polyglycidyl ether of o-cresol-form aldehyde novolac, bisphenol A novolak type epoxy resin, and bisphenol A D novolak resin, [0019]

Cyclic aliphatic series epoxy resins, such as an epoxy resin which has a cyclohexene oxide group, an epoxy resin which has a tricyclo decene oxide group, an epoxy resin which has a cyclopentene oxide group, and an epoxidation thing of a dicyclopentadiene, [0020] Glycidyl ester typed epoxy resin, such as phthalic acid diglycidyl ester, tetrahydrophthalic acid diglycidyl ester, diglycidyl hexahydrophthalate, diglycidyl p-oxybenzoic acid, dimer acid glycidyl ester, and triglycidyl ester, [0021] Diglycidyl aniline, tetraglycidyl ether aminodiphenylmethane,

Glycidyl amine type epoxy resin, such as triglycidyl p-aminophenol, triglycidyl p-aminophenol, tetraglycidyl metaxylylene diamine, a diglycidyl toluidine, and tetraglycidyl ether screw aminomethyl cyclohexane, [0022] Heterocyclic epoxy resins, such as hydantoin type epoxy resins, such as diglycidyl hydantoin and glycidyl glycidide

KISHIARUKIRU hydantoin, triallyl isocyanurate, and triglycidyl isocyanurate, [0023] Fluoroglycinol triglycidyl ether, trihydroxy biphenyl triglycidyl ether, Trihydroxy phenylmethane triglycidyl ether, glycerol triglycidyl ether, 2-[4-

(2,3-epoxy propoxy) phenyl]-2-[4-[1,1-screw [4-(2,3-epoxy propoxy) phenyl] ethyl] phenyl] propane, 3 organic-functions type epoxy resins, such as 1,3-screw [4-[1-[4-(2,3-epoxy propoxy) phenyl]-1-[4-[1-[4-(2,3-epoxy propoxy) phenyl]-1-methylethyl] phenyl] ethyl] phenoxy]-2-propanol, [0024] 4 organic-functions type epoxy resins, such as tetra hydroxyphenyl ethane tetraglycidyl ether, tetraglycidyl ether benzophenone, screw resorcinol tetraglycidyl ether, and tetra glycidioxy biphenyl, etc. are mentioned.

[0025] These epoxy resins (A) are not limited only to one kind in the use, and two or more kinds of concomitant use are also possible for them.

[0026] From the point that fire retardancy is easy to acquire amine type epoxy resin by a synergistic effect with

Lynn also especially in these, the desirable point that the balance of heat resistance and impregnating ability is good to bisphenol type epoxy resin is preferred. A bisphenol A type epoxy resin and bisphenol F type epoxy resin are preferred also especially in bisphenol type epoxy resin.

[0027]As for the epoxy resin (A) explained in full detail, it is preferred that it is the weight per epoxy equivalent 100 - 500g / eq from the point made in the appropriate range which mentions later the weight per epoxy equivalent of the phosphorus atom content epoxy resin obtained eventually.

[0028]Next, as phosphoric acid or phosphoric ester (B), Although what is necessary is to have a hydroxyl group which can react to an epoxy group, and not to just be limited in particular, What does not contain a halogen atom like an epoxy resin (A) is preferred, For example, phosphoric acid, hypophosphorous acid, phosphorous acid, hypophosphoric acid, pyrophoric acid, orthophosphoric acid, A sodium phosphate, phosphorous acid soda, sodium pyrophosphate, acid sodium pyrophosphate, Acid sodium metaphosphate, methyl acid phosphate, isopropyl acid phosphate, Ethyl acid phosphate, butyl acid phosphate, butoxyethyl acid phosphate, Oleyl acid phosphate, tetracosyl acid phosphate, Ethylene glycol acid phosphate, dibutyl phosphate, Diisodecyl phosphate, diisostearyl phosphate, monobutyl phosphate, Butyl pyrophosphate, 2-ethylhexyl acid phosphate, Di-2-ethylhexyl phosphate, isodecylacidphosphate, monoisodecylphosphate, mono-2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonate, mono- (2-acryloyloxyethyl) acid phosphate, Mono- (2-methacryloiloxy-ethyl) acid phosphate, 2-methacryloiloxy-ethyl acid phosphate, (2-hydroxyethyl) Methacrylate acid phosphate, dibenzyl phosphate, Octylphosphonic acid, ethylphosphonic acid, phenylphosphonic acid, 2-aminoethylphosphonic acid, other monoalkyl phosphate, and dialkyl phosphate. Aromatic phosphoric ester, hydroxy-ethane-diphosphonic acid, nitrilotris-methylene-phosphonic acid, pentaerythritol diphosphate, various phosphoric acid polycondensation things, etc. are mentioned.

[0029]Also especially in \*\* and others, it excels in solvent solubility, and polymers quantification of the epoxy resin in which workability is acquired eventually good can be pressed down, intensity and flexibility become good, and monoalkyl phosphate is preferred.

[0030]Next, as a compound (C) which has an epoxy resin and a functional group in which a reaction is possible, The fatty amine which has an amino group in structure, for example although not limited in particular, Aromatic amine, polyamine, denaturation amine, polyamide resin, polyamide adduct, Dicyandiamide and its derivative, organic acid Hydrazide, diaminomaleonitrile, Various amines, such as \*\*\*\*\* with melamine, amineimide, and amino resin, Acid anhydrides, the organic acid which have a carboxyl group, polysulfide resin, Novolak resin, such as mercaptans, poly mercaptans, imidazole derivatives, proton acid, phenol resin, phenols, and substitution phenols, polyvinyl phenol, alcohols, and alkanolamines are mentioned.

[0031]By making the compound (C) which has an epoxy group and a functional group which has reactivity react to an epoxy resin (A), and phosphoric acid or phosphoric ester (B) in this invention, The phosphorus atom content epoxy resin which is excellent in hardened material performance can be obtained without an epoxy resin carrying out polymers quantification. The phosphorus atom content epoxy resin produced by it being preferred to make it react so that the weight per epoxy equivalent of the epoxy resin made into the purpose may specifically become 150 - 1000 g/eq., and carrying out in this way, It becomes an epoxy resin used as an indispensable ingredient in the constituent and the electric laminate sheet in this invention. As for especially the target weight per epoxy equivalent, it is preferred that it is 150-800 from a point of heat resistance or impregnating ability.

[0032]As a reaction method with the compound (C) which has an epoxy resin (A), phosphoric acid or phosphoric ester (B), and an epoxy group and the functional group which has reactivity, Since polymers quantification may be carried out and it may gel when three-dimensional bridge construction takes place in the balance of the functional group of each ingredient, it is preferred to select the amount of the compound (C) used suitably.

[0033]Therefore, each epoxy resin (A), phosphoric acid, or phosphoric ester (B), Although limitation with a reaction rate of a compound (C) exact therefore to each average functional group number of having an epoxy group and a functional group which has reactivity cannot be performed, 1 Eq of epoxy groups in the (A) ingredient are received, (B) The range from which the functional group in 0.1-0.8 Eq and the (C) ingredient will be 0.01-0.5 Eq in an inner hydroxyl group and ester group is mentioned. The range from which the functional group in 0.1-0.7 Eq and the (C) ingredient will be 0.01-0.3 Eq to 1 Eq of epoxy groups in the (A) ingredient in the meaning which prevents the above-mentioned gelling in the hydroxyl group and ester group in the (B) ingredient is more preferred.

[0034]What is necessary is for there to be no restriction in particular, if it is the conditions that sufficient rate of graft-izing which needs a reaction condition is obtained, and gelling does not take place, but just to make the above-mentioned raw material react at room temperature -200 \*\* under existence of a catalyst if needed.

[0035]Although a reaction may advance also with a non-catalyst, it does not interfere, even if it uses a catalyst. As an usable catalyst, quarternary ammonium salt, such as tertiary amines, such as alkali metal hydroxide, such as sodium hydroxide and a potassium hydrate, triethylamine, and benzyldimethylamine, and tetramethyl

ammoniumchloride, an imidazole compound, etc. are mentioned, for example.

[0036]In the manufacturing method of this invention, it may react under organic solvent existence if needed. Use of an organic solvent is a useful method in the meaning which controls a reaction. however — since some solvents of an alcohol system may react to an epoxy resin — this — it is necessary to carry out point cautions and to select Although not limited especially as an usable solvent, for example Acetone, methyl ethyl ketone, Methyl isobutyl ketone, methanol, ethanol, isopropyl alcohol, n-butanol, methoxy propanol, methyl cellosolve, ethylcarbitol, ethyl acetate, xylene, toluene, cyclohexanol, N.N-dimethylformamide, etc. are mentioned.

[0037]Thus, as for the phosphorus atom content epoxy resin obtained, it is especially preferred that it is 1 to 10% of phosphorus contents from a fire-resistant point.

[0038]Next, the fire-resistant epoxy resin composition of this invention is using a phosphorus atom content epoxy resin set of articles and hardening agent of the weight per epoxy equivalent 150 – 1000 g/eq as the indispensable ingredient, and the phosphorus atom content epoxy resin obtained with the above-mentioned manufacturing method can be used as base resin as it is.

[0039]Here, what is obtained with the manufacturing method of this invention is preferred, and it is preferred that it is therefore halogen atom a non-containing epoxy resin as the phosphorus atom content epoxy resin to be used was mentioned already.

[0040]Next, although it is not limited and each can be used with the common hardening agent for epoxy resins especially as a hardening agent used here, For example, dicyandiamide, imidazole, and BF<sub>3</sub> – amine complex, The hardening agent containing nitrogen atoms, such as aromatic amine, such as latency amine system hardening agents, such as a guanidine derivative, a meta-phenylenediamine, diaminodiphenylmethane, and diaminodiphenyl sulfone, and other cyclo phosphazene oligomer, [0041]The mixture or condensate of the compound which has phenols and a triazine ring or phenols and a triazine ring, and aldehyde, [0042]In addition, acid anhydride system hardening agent \*\*\*\*, such as phenol novolak resin, cresol novolak resin, bisphenol A novolak resin, polyamide resin, a maleic anhydride, phthalic anhydride, anhydrous hexahydrophthalic acid, and pyromellitic dianhydride, are mentioned. These hardening agents may be used alone or may be used together two or more sorts.

[0043]The mixture or condensate of the effect agent and phenols which contain a nitrogen atom from the point whose \*\*\*\* effect improves synergistically also especially in these, a triazine ring, and aldehyde is preferred.

[0044]Although each thing of publicly known common use can use it also about a hardening accelerator, for example, tertiary amine, such as benzyldimethylamine, imidazole, organic acid metal salt, Lewis acid, amine complex salt, etc. are mentioned, and not only independent but two or more sorts of concomitant use are possible for these.

[0045]In the fire-resistant epoxy resin composition of this invention, a solvent may be further used together, and it is not limited in particular, but various things can be used if needed. For example, acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, Methanol, ethanol, isopropyl alcohol, n-butanol, Methoxy propanol, methyl cellosolve, ethylcarbitol, ethyl acetate, xylene, toluene, cyclohexanol, N.N-dimethylformamide, etc. are mentioned, and these solvents can also be suitably used as a partially aromatic solvent two sorts or beyond it.

[0046]Various additive agents, fire retardant, a bulking agent, etc. can be further blended with the epoxy resin composition of this invention suitably if needed.

[0047]Although the fire-resistant epoxy resin composition of this invention is very useful as an object for electrical insulating laminate sheets, it can be used, for example for various applications, such as adhesives, casting, and a paint, with a hardening agent and combination. That is, since the fire-resistant hardened material of a non halogen system can be obtained without reducing heat resistance, the epoxy resin composition of this invention fits a use, especially glass epoxy laminate sheets, such as closure, lamination, and a paint, and IC sealing agents, and since it excels in metal adhesion further, it fits paint uses, such as resist. It aims at providing the epoxy resin composition for covering.

[0048]Since it especially excels in heat resistance in using it as an object for electric laminate sheets especially among the above-mentioned uses, it can be considered as the electric laminate sheet of this invention.

[0049]That is, the electric laminate sheet of this invention is characterized by being obtained by carrying out two or more sheet pressing of the prepreg containing the varnish which uses the phosphorus atom content epoxy resin, hardening agent, and organic solvent of the weight per epoxy equivalent 150 – 1000 g/eq as an essential ingredient.

[0050]Here, each thing illustrated as an epoxy resin composition of aforementioned this invention can use a phosphorus atom content epoxy resin, a hardening agent, and an organic solvent. Therefore, as for a phosphorus atom content epoxy resin, it is preferred that it is halogen atom a non-containing epoxy resin.

[0051]Although it is not restricted and can manufacture by the method of publicly known common use especially as a method of manufacturing a laminate sheet from the varnish which uses a phosphorus atom content epoxy resin, a hardening agent, and an organic solvent as an essential ingredient, For example, substrates, such as



glass fabrics, are impregnated at a rate used as 30 to 70 % of the weight of resin amounts, the epoxy resin composition of this invention is made them with prepreg, and the method of subsequently obtaining them by carrying out hot press of the 1-10 sheets of this prepreg is mentioned.

[0052]

[Example]Next, a reference example, an example, and a comparative example explain this invention concretely. Unless a notice has a "part" and "%" especially in an example, it is a weight reference altogether.

[0053]The 1 weight per epoxy equivalent example dissolved 13 copies of monobutyl phosphate, and two copies of diethanolamines in 50 copies of MEK solutions, made it react to 100 copies of bisphenol A type epoxy resins of 188 at 80 \*\* for 5 hours, and the weight per epoxy equivalent obtained the objective-tree fat of 400 by 2% of P content. Hereafter, this is written as resin (A-1).

[0054]The 2 weight per epoxy equivalent example dissolved 100 copies of bisphenol A type epoxy resins, and 20 copies of monobutyl phosphate and two copies of phenol novolak resin of 188 in 50 copies of MEK solutions, it was made to react at 80 \*\* for 5 hours, and the weight per epoxy equivalent obtained the objective-tree fat of 720 by 3% of P content. Hereafter, this is written as resin (A-2).

[0055]29 copies of formalin and 0.47 copy of triethylamine were added to 94 copies of synthetic example 1 phenol 41.5%, and it was made to react at 80 \*\* for 3 hours. After adding 19 copies of melamine and making it react for further 1 hour, it was made to react for 2 hours, carrying out temperature up to 120 \*\*, and holding temperature removing water under ordinary pressure. Temperature up was carried out over 2 hours to 180 \*\*, removing water under ordinary pressure, subsequently phenol unreacted under decompression was removed, and the phenol resin composition of 136 \*\* of softening temperatures was obtained. Hereafter, this is written as (D-1).

[0056]It is made to dissolve according to each [ each resin (A-1) obtained in Example 3 and four Examples 1-2 - (A-2) ] by methyl ethyl ketone, Subsequently, the hardening agent dicyandiamide and hardening-accelerator 2 ethyl 4 methylimidazole which were beforehand dissolved in methyl cellosolve and dimethylformamide were added, and the nonvolatile matter (NV) prepared the mixed solution which becomes 55%. It was made a rate which will be 0.5 Eq to the epoxy group in a polyfunctional epoxy resin as a quantity of the hardening agent in this case, and the amount of hardening accelerators was made into the rate that the gel time of prepreg will be 120 seconds at 170 \*\*.

[0057]Glass-fabrics WE-18K-104-BZ2 which is a substrate using after [ appropriate ] and each mixed solution The [Nittobo Co., Ltd. make] was made impregnated, 160 \*\* was dried for 3 minutes, and the prepreg of 40% of the pitch was produced. Subsequently, piled up nine obtained prepreps, it was made to harden on pressure 3.9MN/m<sup>2</sup>, the cooking temperature at 170 \*\*, and the conditions for cooking time 120 minutes, and the laminate sheet was produced.

[0058]About each obtained laminate sheet, each physical properties of fire retardancy, T<sub>g</sub> (glass transition temperature), peel strength, and flexural strength were examined. The result is shown in the 1st table. Each examination followed the following methods.

It measures by the conformity [T<sub>g</sub>(glass transition temperature)] DMA method to [fire-resistant] UL. The temperature rise speed of 3 \*\* / min [peel strength] It was based on JIS-K6481.

[0059]The resin (A-1) obtained in example 5 Example 1 is dissolved by methyl ethyl ketone, subsequently, the hardening agent and hardening-accelerator 2 ethyl 4 methylimidazole which were obtained in hardening agent phenol novolak resin (softening temperature; 80 \*\*), and (D-1) and the synthetic example 3 --- in addition, a nonvolatile matter (NV) --- 55% --- the mixed solution was prepared. As an amount of hardening agents in this case, the phenolic hydroxyl group was made into a rate which will be 1.0 Eq to the epoxy group in a polyfunctional epoxy resin, and the amount of hardening accelerators was made into the rate that the gel time of prepreg will be 120 seconds at 170 \*\*. It evaluated by producing a laminate sheet like Examples 1 and 2 below. The result is shown in the 1st table.

[0060]

[Table 1]

第 1 表

		実 施 例		
		3	4	5
エポキシ樹脂 (A-1) (部) (A-2) (部)		100	—	100
		—	100	—
	エポキシ当量	400	720	400
ジシランジアミン D-1 (部) (部)		2.6	1.5	
				32.5
難燃性 (UL)		94V1	94V0	94V0
ガラス転移温度 Tg (°C) [DMA法]		133	112	135
引張強度 (kN/m)		2.3	2.7	2.0

\* : EPICLON 1050:BPA type epoxy resin \*:EPICLON 3050:BPA type epoxy resin[0061]Mixed 40 copies of monobutyl phosphate, and 160 copies of toluene with 360 copies of tetrabromobisphenol A type epoxy resins of 48% of bromine content by the 1 weight per epoxy equivalent comparative example 360, it was made to react at 100 degrees for 3 hours, and the weight per epoxy equivalent obtained resin of 1500 by 1.5% of P content. This is set to (a-1) below.

[0062]The comparative example 2, 3EPICLON1050, and EPICLON7050 are dissolved according to each by methyl ethyl ketone, Subsequently, the hardening agent dicyandiamide and hardening-accelerator 2 ethyl 4 methylimidazole which were beforehand dissolved in methyl cellosolve and dimethylformamide were added, and the nonvolatile matter (NV) prepared the mixed solution which becomes 55%. It was made a rate which will be 0.5 Eq to the epoxy group in a polyfunctional epoxy resin as a quantity of the hardening agent in this case, and the amount of hardening accelerators was made into the rate that the gel time of prepreg will be 120 seconds at 170 \*\*.

[0063]It evaluated by producing a laminate sheet like Examples 1 and 2 hereafter. The result is shown in the 2nd table.

[0064]Combination adjustment of the varnish was carried out like the comparison 2 except having blended 20 copies (8% of P content) of 80-copy tricresyl phosphate for comparative example 4EPICLON1050.

[0065]It evaluated by producing a laminate sheet like Examples 1 and 2 hereafter. The result is shown in the 2nd table.

[0066]The varnish was adjusted like the comparative examples 2 and 3 except having used the resin (a-1) compounded by the comparative example 5 comparative example 1.

[0067]It evaluated by producing a laminate sheet like Examples 1 and 2 hereafter. The result is shown in the 2nd table.

[0068]

[Table 2]

第 2 表

	比 較 例			
	2	3	4	5
エポキシ樹脂				
EPICLON 1050 (A)	100	—	80	—
EPICLON 3050 (A)	—	100	—	—
(a-1)	—	—	—	100
エポキシ当量	475	800	475	1500
ジシランジアミン (B)	2.2	1.3	1.8	0.7
添加系難燃剤	—	—	20	—
難燃性 (UL)	94HB	94HB	94HB	94V0
ガラス転移温度 Tg (°C) [DMA法]	129	110	105	90
ピール強度(kN/m)	2.0	2.5	1.8	1.9

[0069]

[Effect of the Invention] According to this invention, the epoxy resin composition and the electric laminate sheet containing the fire-resistant epoxy resin which is excellent in fire retardancy, and this epoxy resin can be provided, without degrading the basic characteristic of epoxy resin hardened materials, such as heat resistance.

[Translation done.]